Beiträge

zur

Kenntniss des Cadmiums.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der königl. Friedrich-Alexanders-Universität

zu Erlangen

eingereicht von

Friedrich Huch.

München.

Verlag von J. F. Lehmann.

1892.

Beiträge

zur

Kenntniss des Cadmiums.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der königl. Friedrich-Alexanders-Universität

zu Erlangen

eingereicht von

Friedrich Huch.

München.

Verlag von J. F. Lehmann.

1892.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0037

SEINEN TEUREN ELTERN

IN DANKBARKEIT UND LIEBE

GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Die quantitative Bestimmung des Cadmiums.

DIE älteren Angaben über die quantitative Bestimmung des Cadmiums in seinen Lösungen beruhen:

1. Auf der Fällbarkeit desselben durch Alkalien, resp. kohlensaure Alkalien, Auswaschen des Niederschlages und nachfolgendem Glühen und Wägen als Oxyd.
2. Auf der Fällbarkeit durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung und Wägen als Cadmiumsulfid.
3. Auf der Bestimmung als Cadmiumsulfat.

Eine grössere Arbeit von Follenius (Zeitschrift f. analyt. Ch. XIII. 4) bezweckte, diese Methoden einer genauen Revision zu unterwerfen. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit sind folgende: Die Bestimmung des Cadmiums als Oxyd ist nicht empfehlenswerth, da das Cadmiumoxyd in der Glühhitze leicht zu metallischem Cadmium reducirbar ist. Die Bestimmung des Cadmiums als Sulfid geschieht am besten in der Weise, dass der Niederschlag auf einem Asbestfilter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen wird, dann im trockenen Luftstrom geglüht, hierauf im Schwefelwasserstoffstrom das gebildete Sulfat reducirt, und die hierbei ausgeschiedene Menge von Schwefel durch gelindes Erhitzen im Luftstrom wieder weggetrieben wird. Die erkaltete Masse wird dann gewogen. Ferner werden Grenzzahlen angegeben für die Menge Schwefelsäure und Salzsäure, welche eine quantitative Abscheidung des Schwefelcadmiums verhindern. Für Salzsäure vom spec. Gew. 1,11 ist dieselbe in kalter Lösung 22 cbcm., in warmer 18—19 cbcm. in 100 cbcm. Flüssigkeit. Für Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,19 kalt 70—100 cbcm., warm 20—30 cbcm. in 100 cbcm. Flüssigkeit. Die Zahlen für Schwefelsäure liegen also beträchtlich höher als für

Salzsäure, daher ist der ersteren der Vorzug zu geben. Die genaueste Bestimmung ist nach Follenius die des Sulfats des Cadmiums.

In neuerer Zeit ist von Carnot und Proromant noch eine Bestimmung des Cadmiums als Pyrophosphat eingeführt. Die neutrale Cadmiumlösung wird mit Chlorammoniumlösung versetzt und in der Hitze mit Phosphorsalzlösung gefällt. Der Niederschlag wird vom Filter losgelöst und geglüht. Nach Angaben von Kohner, der sich mit dieser Methode eingehend beschäftigt hat, liegt der kritische Punkt dieser Methode in der Löslichkeit des Niederschlages, in der Waschflüssigkeit. Will man mit dieser Methode mässig gute Resultate erzielen, so muss man entweder den Niederschlag nur mit ganz wenig Wasser auswaschen oder nach Dekantation desselben mit verdünntem Alkohol behandeln.

Auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Hofrath Prof. Dr. A. Hilger in Erlangen, unternahm ich es, in dem dortigen Laboratorium für angewandte Chemie die am häufigsten in Anwendung kommenden Bestimmungsmethoden des Cadmiums einer kritischen Prüfung zu unterwerfen. Die in den meisten Fällen am besten anwendbare Methode wird stets die Bestimmung des Cadmiums als Sulfid sein, gefällt in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff. Die Bestimmung des Cadmiums durch Fällen mit kohlensauern Alkalien und darauffolgendem Glühen und Wiegen als Oxyd tritt mehr zurück durch die leichte Reducirbarkeit desselben. Nach Angabe von Rose und Follenius genügt die geringste Menge von Filterkohle, dasselbe zu reduciren. Alsdann ist noch die Bestimmung als Cadmiumsulfat zu nennen.

Bestimmung als Sulfid.

Bekanntlich ist das Schwefelcadmium verschieden gefärbt, je nachdem dasselbe kalt oder warm, schwach sauer, stark sauer oder in neutraler Lösung ausgefällt wird.

Nach Buchner (Chem. Zeitung 1891 p. 329 und 1887 p. 1087) kann man vier Modificationen des Cadmiumsulfids unterscheiden; er erklärt dieselben durch die verschiedenen Constitutionen. Die quantitative Fällung als Sulfid geschieht in saurer Lösung. Als Schwierigkeiten stellen sich dem Analytiker hauptsächlich entgegen: a) die reichliche Ausscheidung von Schwefel und b) das schlechte Absetzen des Niederschlages und in Folge davon ein schwieriges Filtriren. Um diesen Uebelständen zu begegnen, wurde folgender Weg eingeschlagen. Der Versuch wurde dahin abgeändert, dass zu der stark verdünnten neutralen Lösung (0,1—400 gr.) etwa 0,5 gr. Cyankalium und 20 Tropfen Säure gesetzt wurden, so dass ein deutlicher Geruch nach Blausäure entstand. Es wurde nun Schwefelwasserstoff in langsamem Strome eingeleitet und zwar nicht mehr, als zu einer vollständigen Fällung hinreichte. Sofort wurde kurze Zeit ein Kohlensäurestrom eingeleitet, um den geringen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff zu verjagen und dann eine Stunde in der Wärme stehen gelassen. Nach zwei bis drei Stunden hatte sich der Niederschlag sehr schön krystallinisch abgesetzt und liess sich leicht und gut filtriren. Die Ausscheidung von Schwefel, welcher zu Rhodanwasserstoffsäure gebunden wurde, war eine minimale. Es wurden nun unter den oben angegebenen Cautelen Versuche bei Gegenwart von Salzsäure, Salpetersäure, verdünnter Schwefelsäure und Essigsäure vorgenommen. Das Absetzen des Niederschlages und die Filtration verlief am besten in salpetersaurer Lösung, dann

in essigsaurer und schwefelsaurer, weniger günstig in salzsaurer Lösung. Die Schwefelausscheidung war in allen Fällen eine sehr geringe, wie das Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff und das darauffolgende Verdunsten desselben zeigte.

Zur Ausführung der Versuche diente ein auf seine Reinheit genau untersuchtes Cadmiumsulfat. Es wurde eine einprozentige Lösung dargestellt, von welcher zu einem jeweiligen Versuch 10 cbcm genommen wurden. Die Versuche ergaben folgende Resultate:

	I	II	III
a) In salzsaurer Lösung:	0,0559	0,0560	0,0558.
b) In salpetersaurer Lösung:	0,0560	0,0559	0,0560.
c) In schwefelsaurer Lösung:	0,0559	0,0561	0,0558.
d) In essigsaurer Lösung:	0,0560	0,0558	0,0561.

Berechnet war für 0,1 schwefelsaures Cadmium 0,0562 Cadmiumsulfid.

Es wurden dann dieselben Versuche mit frisch destillirter Blausäure und zehn Tropfen der Säure vorgenommen, die zu denselben Resultaten führten.

	I	II	III
a) In salzsaurer Lösung:	0,0560	0,0558	0,0559.
b) In salpetersaurer Lösung:	0,0561	0,0559	0,0559.
c) In schwefelsaurer Lösung:	0,0558	0,0561	0,0560.
d) In essigsaurer Lösung:	0,0577	0,0560	0,0559.

Es wurden dann noch Versuche in schwach saurer Lösung der verschiedenen Säuren bei Abwesenheit von Cyanwasserstoffsäure ausgeführt, wobei schliesslich auch gute Resultate erzielt wurden, dagegen die Filtration eine sehr mühsame und die Schwefelabscheidung eine reichliche war.

Die Resultate waren:	I	II	III
a) In salzsaurer Lösung:	0,0566	0,0565	0,0566.
b) In salpetersaurer Lösung:	0,0568	0,0564	0,0566.
c) In schwefelsaurer Lösung:	0,0567	0,0565	0,0566.
d) In essigsaurer Lösung:	0,0564	0,0566	0,0567.

Bestimmung als Cadmiumsulfat.

Wie schon erwähnt, ist nach Follenius die beste Bestimmung des Cadmiums die als Sulfat. Die Ausführung dieser Bestimmung geschieht in folgender Weise. Die vollkommen reine Cadmiumsulfatlösung dampft man in einer gewogenen Platinschale zunächst auf dem Wasserbade ein, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Die eventuell noch frei vorhandene Schwefelsäure wird vorsichtig auf dem Sandbade bis zur vollständigen Trockene des Salzes weggetrieben. Dann erhitzt man vorsichtig auf der freien Flamme, bis eben keine Dämpfe mehr entweichen, und wiegt nach dem Erkalten. Das gewogene Salz wird alsdann nochmals mit einigen Tropfen Schwefelsäure befeuchtet, diese wieder verjagt und nochmals gewogen, wobei sich meist nur sehr geringe Differenzen ergeben.

Diese Versuche wurden von mir wiederholt und als richtig befunden.

Da die Bestimmung des Cadmiums als Oxyd, wie oben schon erwähnt, durch die leichte Reduzirbarkeit desselben eine ungenaue ist, versuchte ich, dasselbe, respective das Cadmiumcarbonat, in das Sulfat umzuwandeln und als solches zu bestimmen. Verschiedene Versuche mit Kalilauge, Natronlauge, kohlensauerm Natrium und Kalium, kalt und heiss vorgenommen, zeigten, dass das Cadmium am besten in heisser Lösung mit kohlensauerm Kalium ausgeschieden wird, sich vollständig absetzt und sich gut auswaschen lässt. Der Niederschlag wurde dann sorgfältig in verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz eines Tropfen Salpetersäure gelöst und als Cadmiumsulfat bestimmt. Die Resultate waren gut.

I	II	III
0,0840	0,0842	0,0844.

Berechnet war 0,0845 schwefelsaures Cadmium.

Es war nun für diese Methode von besonderem Interesse, die Höhe der Temperatur genau festzustellen, in welcher das Cadmiumsulfat sein Krystallwasser vollständig abgiebt, ohne seine moleculare Schwefelsäure zu verlieren.

Das Cadmiumsulfat erhielt bekanntlich durch die Analysen von v. Hauer (Journ. f. prakt. Chemie) die Formel $3\ Cd\ SO_4 + 8\ H_2O$, welche durch die eingehenden Untersuchungen von Follenius bestätigt wurde. Es enthält also das Cadmiumsulfat 18,74% Krystallwasser und ist in reinem Zustande ein weisses, lockeres, krystallinisches Pulver.

Es wurden nun eine Reihe von Versuchen angestellt, in welchen einerseits der Wasserverlust durch Gewichtsabnahme bestimmt, andererseits der jemalige Schwefelsäuregehalt mittelst schwefelsauren Baryums festgestellt wurde.

Die Versuche wurden bei 100° begonnen, wo sich ein Wasserverlust von 11,65% ergab, der Schwefelsäuregehalt dagegen der theoretischen Berechnung entsprach. Es wurden nun systematisch die Versuche bei einer stets um 10° wachsenden Temperatur wiederholt und es ergab sich bei 180° ein Wasserverlust von 17,25%. Das letzte Wasser ging erst bei 220° fort, ohne Verlust an Schwefelsäure zu zeigen. Bei höherer Temperatur bildete sich das basische schwefelsaure Salz, welches in heissem Wasser schwer löslich ist.

Um die oben erwähnten Methoden zur Bestimmung des Cadmiums durch ein praktisches Beispiel zu illustriren, unternahm ich eine Analyse des Woodschen Metalls, eine Legirung von Cadmium, Blei, Zinn und Wismut. Es wurde in demselben nur das Cadmium und Wismut quantitativ bestimmt. Die Analyse wurde in folgender Weise vorgenommen. Eine Probe des Metalls wurde mit Salpetersäure oxydirt, bis die Masse vollständig weiss geworden war, also das Zinn zu Zinnsäure oxydirt war. Dieselbe wurde abfiltrirt und mit Salpetersäure haltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wurde zur Trockene verdampft und durch zweimaliges Verdampfen mit Salzsäure in die entsprechenden Chloride verwandelt. Dann wurde mit heissem Wasser aufgenommen und das Ganze in ein Becherglas gegossen und so viel Wasser zugesetzt, bis keine Ausscheidung von Bismutoxychlorid mehr stattfand und das Blei-

chlorid vollständig in Lösung gegangen war. Nach dem Absetzen wurde filtrirt und das Bi O Cl auf einem gewogenen Filter getrocknet. Das Filtrat wurde dann eingeengt und mit entsprechender Menge Schwefelsäure und gleichem Volum Alkohol versetzt. Alsbald schied sich das Blei als Sulfat aus. Dieses wurde abfiltrirt und das Cadmium bei Gegenwart von Cyanwasserstoff als Cadmiumsulfid bestimmt. Eine zweite Probe wurde in Königswasser gelöst unter der Vorsicht, dass zur Salzsäure stets nur tropfenweise die Salpetersäure gesetzt wurde. Die Lösung wurde zur Trockene verdampft, mit Wasser aufgenommen und in schwachsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Es resultirten sämmtliche Sulfide. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und mit Schwefelammonium wiederholt digerirt. In Lösung ging das Zinn; das Filtrat nebst Waschwasser wurde dann wie oben behandelt, nur das Cadmium wurde dieses Mal als Carbonat gefällt und dann als Sulfat bestimmt.

Nach jeder Methode wurden zwei Analysen angefertigt, deren Resultat folgendes war:

W M + H N O_3 + H Cl.

Cd. 10,23% als Sulfat.
Cd. 10,10% „ „
Bi 50,98%
Bi 50,34%

W M + H N O_3

Cd. 10,52% als Sulfid.
Cd. 10,41% „ „
Bi 49,81%
Bi 50,12%

Ueber die Ferro- und Ferricyanide des Cadmiums.

Da das Ferrocyankalium mit Zinklösungen eine constante Verbindung gibt, und die Thatsache dazu benutzt wurde, eine neue Titrimethode des Zinks einzuführen, war es von Interesse, die Niederschläge, welche Ferrocyankalium in Cadmiumlösungen gibt, einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen, um zu sehen, ob dieselbe nicht zu einer neuen Titrirmethode des Cadmiums führen könne.

Die Ferrocyancadmiumverbindung ist noch wenig untersucht; wo dieselbe erwähnt wird, ist sie als Cadmiumeisencyanür oder als Cyaneisencadmium bezeichnet. Nur Hermann (Annal. 145 pag. 235) hat dem Niederschlag die Formel

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Fe\ Cy_6}\\ \mathrm{Cd\ K_2}\end{matrix}\right\} \mathrm{H_2\ O}$$

beigelegt.

Als Ausgangsmaterial wurde ein vollständig chemisch reines Cadmiumsulfat gewählt. Zehn Gramm des Salzes wurden in 500 gr Wasser gelöst und mit einer 2% Ferrocyankaliumlösung im Ueberschuss versetzt. Sofort entstand ein weisser Niederschlag; derselbe wurde kalt ausgewaschen, bis keine Schwefelsäureaction mehr eintrat. Dieselbe Manipulation wurde dann auch mit heisser Cadmiumsulfat- und Ferrocyankaliumlösung vorgenommen; ebenfalls entstand sofort ein weisser Niederschlag, der sich nur durch ein schnelles Absetzen von dem vorigen äusserlich unterschied. Derselbe wurde heiss ausgewaschen und beide Niederschläge bei mässiger Temperatur getrocknet. Beide Niederschläge waren leicht in Ammoniak löslich und bestanden aus einem weissen, krystallinischen Pulver. Ich dehnte dann meine Versuche zugleich auf die Ferricyancadmiumverbindungen aus und stellte dieselben in ganz analoger Weise her. Es resultirten zwei gelbe Niederschläge, welche jedoch ungleich schwerer auszu-

waschen waren als die Ferrocyanniederschläge. Die Niederschläge wurden bei 100° getrocknet und gaben zwei gelbe krystallinische Pulver.

Sämmtliche vier Salze wurden analysirt. Ehe ich nun die Resultate dieser Analysen anführe, wird es erforderlich sein, einige Worte über die Methode, deren ich mich bediente, vorauszuschicken. Zunächst wurde die Substanz durch zweimaliges Abrauchen mit wenig concentrirter Schwefelsäure zersetzt, dann mit Ammoniumcarbonat neutralisirt. Es resultirten die Sulfate. Ein stärkeres Glühen wurde sorgfältig vermieden, da dieses leicht die Zersetzung des Eisensulfat zur Folge hat. Der Rückstand wurde unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, um etwaige gebildete Spuren basischer Salze zu lösen, in Wasser aufgenommen.

In der filtrirten Lösung wurde zunächst das Cadmium in schwach salpetersauer-cyanwasserstoffhaltiger Lösung mit Schwefelwasserstoff als Cadmiumsulfid niedergeschlagen und gewogen. Das Filtrat nebst Waschwasser wurde durch Verdunsten eingeengt und durch einige Tropfen Salpetersäure oxydirt. Das Eisen wurde in der Siedhitze mit Ammoniak gefällt und als Oxyd gewogen. Das Filtrat wurde zur Trockene verdampft, die Ammoniumsalze fortgeglüht und das Kalium als Sulfat gewogen. Der Cyangehalt wurde aus dem gefundenen Eisen berechnet und, wenn erforderlich, durch die Will-Varrentrapp'sche Stickstoffbestimmung controlirt.

Das Ergebniss der Analysen war für die kalt und warm dargestellte Ferro-Verbindung dasselbe. Durch Division der Procentzahlen durch die entsprechenden Atomgewichte erhielt ich folgende Zahlen: K2 Cd1 Fe1 Cy6, woraus sich die Formel $K_2CdFeCy_6$ für beide Niederschläge ergab. Man hat es also mit einem vollständig gesättigten Salz der Ferrocyanwasserstoffsäure zu thun. Die vier Wasserstoffatome der Ferrocyanwassersäure sind vollständig vertreten und zwar zwei durch zwei Atome Kalium und zwei durch das zweiwerthige Cadmium.

Berechnet:	Gefunden:
Cd 27,86%	27,85%
K 19,40%	19,01%
Fe 13,94%	14,14%
Cy 38,80%	38,90%
100,00%	99,90%

Das Ergebniss der Analysen von den Ferricyancadmiumverbindungen war ebenfalls für die kalt und heiss bereitete dasselbe.

Die Verhältnisszahlen entsprechen folgenden ganzen Zahlen Cd3 Fe2 Cy12, woraus sich folgende Formel ergiebt: $Cd_3\ Fe_2\ Cy_{12}$. Es ist also das normale Salz der Ferricyanwasserstoffsäure, in welcher der Wasserstoff vollständig durch Cadmium vertreten ist. Das Kalium ist bei der Ferricyanverbindung nicht mit in die Verbindung eingetreten:

Berechnet:	Gefunden:
Cd 44,21%	43,50%
Fe 14,73%	15,00%
Cy 41,06%	41,70%
100,00%	100,20%

Wie wir aus dem vorhergehenden gesehen, gibt Cadmiumsulfatlösung mit einer Ferrocyankaliumlösung einen weissen Niederschlag von der constanten Formel $K_2\ Cd\ Fe\ Cy_6$. Es war nun von Interesse zu sehen, ob sich auf Grund dieser Thatsache eine Titrirmethode des Cadmiums mit Ferrocyankalium einführen liess. Da der Formel nach ein Atom Cadmium in ein Molekül Ferrocyankalium eintritt, so wurde der Titer des Ferrocyankaliums gegen Cadmiumsulfat aus folgender Gleichung berechnet:

$$Cd\ SO_4 + \tfrac{8}{3} H_2O : K_4\ Fe\ Cy_6 + 3\ H_2O = 0{,}01 : X = 16{,}5.$$

Es wurden dann 16,5 gr chemisch reines Ferrocyankalium zu einem Liter gelöst und mit dieser Lösung Titrirversuche unternommen. Als Indicator wurde verdünnte Eisenchloridlösung nach Art der Tüpfelmethoden benutzt. Es ergaben sich aber keine vollständig scharfe und constante Resultate, so dass die Methode für eine praktische Verwendung nicht geeignet scheint.

Die Arseniate und Arsenite des Cadmiums.

Die mangelhafte Kenntniss der Arsenite und der Arseniate des Cadmiums führte noch zur Untersuchung dieser Cadmiumsalze. Ueber erstere finden sich in der Literatur keine Angaben, über letztere dagegen ist von Salkowsky (J. pr. Chem. 104 pag. 129) und Demel (Deutsch. chem. J. Ber. 1879 pag. 1279) gearbeitet. Ersterer hat das neutrale Salz, letzterer das saure Salz dargestellt und analysirt.

Ich unternehme es nun, die Verbindungen eingehend zu studiren, welche entstehen:

a) durch Versetzen von normalen, arsenig- und arsensauren Alkalien mit Cadmiumlösungen;

b) durch Einwirken von frisch gefälltem Cadmiumoxyd auf concentrirte Lösungen der Arsenigensäure und Arsensäure.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst eine concentrirte Cadmiumsulfatlösung mit einer concentrirten Lösung von neutralem arsenigsauren Natrium versetzt. Es entstand ein weisser, gallertartiger Niederschlag, der sich bald krystallinisch absetzte und durch Decantation ausgewaschen wurde, bis keine Schwefelsäurereaction mehr erfolgte.

Das bei 100° getrocknete krystallinische, weisse Pulver löste sich leicht in Salzsäure.

Für die Analyse wurde folgender Weg eingeschlagen. Eine Probe der Substanz wurde mit chlorsaurem Kalium in salzsaurer Lösung oxydirt und erwärmt, bis kein Geruch nach Chlor mehr wahrgenommen werden konnte. Die verdünnte Lösung wurde mit Ammoniak im Ueberschuss und dann mit Magnesium-Mischung in der Kälte versetzt und 24 Stunden verdeckt stehen gelassen.

Der Niederschlag wurde einige Male mit einer Mischung von einem Theil Ammoniak und drei Theilen Wasser ausgewaschen und auf dem Filter bei 100° getrocknet. Dann wurde der Niederschlag vom Filter losgelöst und das Filter für sich im Porzellantiegel geglüht; danach wurde der Niederschlag bis zur Gewichtsconstanz geglüht und als $Mg_2 As_2 O_7$ gewogen. Im Filtrat wurde das Cadmium in schwach salpetersaurer, cyanwasserstoffhaltiger Lösung als Cadmiumsulfid bestimmt.

Die Prozentzahlen, dividirt durch die Atomgewichte, ergaben die ganzen Zahlen Cd 1 As 1, welche auf das saure Salz von der Formel Cd H As O_3 schliessen liessen.

Berechnet:		Gefunden:	
Cd	47,45%	Cd	48,23%
As	31,78%	As	32,10%
O	20.34%		
H	0,43%		
	100,00%		

In analoger Weise wurde dann eine Cadmiumsulfatlösung mit einer Lösung von normalem arsensaurem Natrium versetzt. Es entstand ein weisser Niederschlag, der ebenfalls ausgewaschen wurde, bis keine Schwefelsäurereaction mehr eintrat, und dann bei 100° getrocknet wurde. Es resultirte ein krystallinisches, weisses Pulver, welches fast kaum in Wasser, leicht in Salzsäure löslich war. Die Analyse wurde wie oben ausgeführt ohne vorhergehende Oxydation. Es ergaben sich die ganzen Zahlen Cd 6 As 4 und für Wasser 3, welche zu der Formel für das neutrale Salz führen:

$$2\,Cd_3\,(As\,O_4)_2 + 3\,H_2\,O.$$

Berechnet:		Gefunden:	
Cd	52,42%	Cd	52,98%
As	23,40%	As	22,98%
O	19,96%		
H_2O	4,22%	H_2O	4,40%
	100,00%		

Es war nun noch interessant zu beobachten, wie sich das Salz beim längeren Glühen vor dem Gebläse verhielt, ob dasselbe nicht in die Pyro- oder Metaform überging. Zu diesem Zwecke

wurde also das Salz in einem Porzellantiegel etwa zehn Minuten vor dem Gebläse geglüht, doch zeigte die Analyse, dass keine Zersetzung stattgefunden, sondern nur das Wasser vollständig fortgegangen war. Es wurde dann noch eine Probe des Salzes mit frisch bereitetem arsensauren Ammonium etwa in dem Verhältniss 2 : 1 eingedampft, innig gemischt und ebenfalls zehn Minuten geglüht. Die Analyse ergab wohl eine Zersetzung des Salzes, aber keine bestimmte Formel.

Dann wurde mit dem neutralen Salze noch folgender Versuch gemacht. Zwei Gramm des Salzes wurden in etwa zwei Liter Wasser durch Anreiben und jeweiliges Umschütteln suspendirt gehalten und in dasselbe zwei Stunden ein Kohlensäurestrom eingeleitet, um eventuell nach Analogie der Phosphorsäure das neutrale Salz als saures Salz in Lösung zu erhalten, doch fand keine Veränderung statt.

Dann schritt ich zu der zweiten Darstellungsweise der Salze und begann wieder mit der arsenigen Säure. Es wurde eine heisse concentrirte Lösung dargestellt, in welche eine entsprechende Menge frisch gefälltes Cadmiumoxyd eingetragen wurde. Doch schien kaum eine Einwirkung zu erfolgen, denn die Analyse des Niederschlages ergab einen unverhältnissmässigen hohen Cadmiumgehalt und einen sehr geringen Arsengehalt.

Anders verhielt sich die Arsensäure; das Cadmiumoxyd wurde in der Wärme leicht von der Arsensäure gelöst. Eine concentrirte Arsensäurelösung wurde mit Cadmiumoxyd solange versetzt, als noch eine Lösung eintrat, dann wurde filtrirt und zur Trockene verdampft. Es resultirte ein fein krystallinisches, weisses Pulver, welches mit Alkohol und Aether gewaschen und bei mässiger Temperatur und schliesslich über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Die Analyse führte zu der Formel des sauren Salzes

$$CdHAsO_4 + H_2O.$$

Berechnet:		Gefunden:	
Cd.	41,48%	Cd.	41,28%
H	0,37%		
As	27,78%	As	27,91%
O	23,71%		
H_2O	6,66%	H_2O	6,82%
	100%		

Zum Schluss sei es mir noch gestattet, die Ergebnisse dieser Arbeit kurz zusammenzustellen.

I. Die quantitativen Bestimmungen des Cadmiums:

a) Das Cadmium lässt sich in seinen Lösungen am besten in cyanwasserstoffhaltiger schwach salpetersaurer Lösung als Sulfid abscheiden. Die Ausscheidung von Schwefel wird vermieden und der Niederschlag lässt sich gut filtriren.
b) Die Bestimmung des Cadmiums als Sulfat ist gut.
c) Die Bestimmung des Cadmiums als Oxyd ist ungenau durch die leichte Reduzierbarkeit desselben. Daher wurde letzteres in das Sulfat umgewandelt und gab, als solches bestimmt, gute Resultate.

Eingehende Untersuchungen ergaben, dass das Sulfat bei 220° sein ganzes Krystallwasser ohne Verlust an molecularer Schwefelsäure abgibt. Bei höherer Temperatur bildet sich das basische Salz.

II. Ueber die Ferro und Ferricyanide des Cadmiums.

Ferrocyankalium gibt mit Cadmiumlösungen, in der Hitze und in der Kälte behandelt, zwei weisse krystallinische Niederschläge von gleicher chemischer Zusammensetzung. Es entsteht das Salz der Ferrocyanwasserstoffsäure, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch ein Atom Cadmium, und zwei Atome Wasserstoff durch zwei Atome Kalium ersetzt sind, von der Formel $K_2 Cd Fe Cy_6$. Die Ferroverbindung ist nicht zu einer Titrirmethode des Cadmiums geeignet, da sich durch Versuche keine scharfe und constante Resultate ergaben.

Ferricyankalium mit Cadmiumlösung, kalt und warm behandelt, ergab zwei gelbe, krystallinische Niederschläge von ebenfalls gleicher Zusammensetzung. Die Analyse ergab das neutrale Salz der Ferricyanwasserstoffsäure von der Formel $Cd_3 Fe_2 Cy_{12}$.

III. Ueber die Arsenite und Arseniate des Cadmiums.

Dieselben wurden auf zwei Weisen dargestellt:

a) Versetzt man normale arsenigsaure resp. arsensaure Alkalien mit Cadmiumlösungen, so entstehen zwei weisse, krystallinische Salze, welche sehr schwer in Wasser, leicht in

Salzsäure löslich sind. Die Analyse ergab für ersteres das saure, arsenigsaure Cadmium von der Formel $CdHAsO_3$, für letzteres das neutrale, arsensaure Cadmium von der Formel $2\,Cd_3(AsO_4)_2 + 3\,H_2O$. Letzteres gibt beim Glühen sein Wasser vollständig ab, ohne in die Meta- oder Pyroform überzugehen. Durch längeres Einleiten von Kohlensäure in das in Wasser suspendirte Salz erfolgte keine Lösung desselben nach Analogie des phosphorsauren Salzes.

b) Lässt man frisch gefälltes Cadmiumoxyd auf heisse, concentrirte Lösungen der Arsenigensäure resp. Arsensäure einwirken, findet im ersten Falle kaum eine Einwirkung statt, es entsteht kein Salz von constanter Zusammensetzung. Anders verhält sich die Arsensäure, welche lebhaft das Cadmiumoxyd zu dem sauren Salz lösst von der Formel $CdHAsO_4 + H_2O$. Letzteres ist ein fein krystallinisches Salz.

Dann sei es mir noch gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Professor Dr. A. Hilger für seine liebenswürdige Unterstützung bei dieser Arbeit meinen aufrichtigsten Dank zu sagen.

Druck von Seitz & Schauer, München,
Buttermelcherstrasse 16.

Druck von Seitz & Schauer, München.